

**π -Bindungsbeitrag in Boranen, 2. Mitt.¹:
Ab initio- und Kraftfeld-Rechnungen von Vinyldifluorboran**

Walter Kosmus* und Kurt Kalerh

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Karl-Franzens-Universität
Graz, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 13. August 1981. Angenommen 17. November 1981)

π -Bond Contributions in Boranes, II. Ab Initio and Force Field Calculations on Vinyldifluoroborane

Ab initio calculations on vinyldifluoroborane yield a π -contribution of 23 kJ/mol (5.5 kcal/mol) mainly due to the C=C bond and not to the lone pairs of the fluorine atoms. The rotational barrier was also determined. The force field calculations favour the interpretation of the bond structure derived from the the *ab initio* results.

(*Keywords: Ab initio; π -Bond; Force field; Rotational barrier; Vinyldifluoroborane*)

Einleitung

Ab initio-Rechnungen an BF_3 und BCl_3 haben gezeigt¹, daß durch die Polarisierbarkeit der äußeren Elektronen der Halogenatome ein quasi π -Bindungsbeitrag diskutiert werden kann. Dieser entspricht jener Differenz, die sich aus zwei folgendermaßen durchgeführten *Roothaan-Hartree-Fock*-Rechnungen ergibt: Einerseits mit komplettem Basissatz, andererseits unter Vernachlässigung der p_z -Funktionen am Boratom, die auf Grund der Elektronenkonfiguration des Bors und der planaren Anordnung der Substituenten keinen Bindungsbeitrag liefern sollten. Da sich dieser Beitrag in Größenordnungen von wenigen Hundertstel atomarer Energieeinheiten bewegt, ist die Einbeziehung der Geometrieoptimierung in die Rechnungen Voraussetzung für einigermaßen verlässliche Werte. Für BF_3 ergab sich ein Wert von 38 kcal/mol, ein nicht unbedeutender Beitrag zur gesamten Bindungsenergie von etwa 460 kcal/mol.

Es schien uns untersuchenswert, welche qualitativen und quantitativen Unterschiede zu beobachten sind, wenn nicht nur die einsamen Elektronenpaare von Halogenatomen, sondern eine C—C- π -Bindung Wechselwirkungen mit dem unbesetzten Orbital des Boratoms eingehen können. Zugleich mit der erstmaligen Darstellung von Vinyl-difluorboran² im Jahre 1960 und seiner spektroskopischen Charakterisierung³ erhob sich die Frage eines möglichen Doppelbindungsbeitrages der C—B-Bindung gemäß den beiden nachstehenden *Lewis*-Strukturen:



Für eine mögliche π -Beteiligung in der C—B-Bindung konnten mit Hilfe spektroskopischer Methoden jedoch nur indirekte Hinweise herangezogen werden, so die ¹⁹F-NMR-Verschiebungen³ und die Verschiebung der C—C-Schwingungsbande im Infrarot⁴ zu tieferen Frequenzen im Vergleich zu Propylendifluorboran. Semiempirische Rechnungen schienen in ihrem Aussagerahmen die π -These zu bestärken⁵, später durchgeführte STO-3G-Rechnungen⁶ ebenfalls. Ernste Zweifel traten jedoch durch das Photoelektronenspektrum des Trivinylborans⁷ auf, wo keine eindeutige, bzw. höchstens eine sehr geringe Konjugation der C=C-Doppelbindungen über das Bor hinweg diskutiert wurde. Genaue Analysen der Schwingungs- und Mikrowellenspektren⁸ ließen keinen Schluß zu, ob im Falle des Vinyl-difluorborans mit einem merklichen Anteil der *Lewis*struktur II zu rechnen ist.

Wir stellten uns die Aufgabe mit Hilfe von Kraftfeld- und *ab initio*-Rechnungen einen Beitrag zu dieser Diskussion zu liefern, sowie die Rotationsbarriere der C—B-Bindung theoretisch zu berechnen.

Ergebnisse und Diskussion

Berechnung der Valenzkraftkonstanten

Zwei Gründe waren es, die uns bewogen, das allgemeine Valenzkraftfeld des Vinyl-difluorborans zu berechnen. Erstens benötigten wir zur Berechnung der *ab initio*-Minimumsgeometrie nach der Gradientenmethode von *Pulay*¹⁵ die Kraftkonstanten des Moleküls, zweitens lassen die Zahlenwerte innerhalb des harmonischen Modells der chemischen Bindung im Vergleich mit ähnlichen Verbindungen einige Schlüsse auf deren Stärke zu.

Der Kraftfeldrechnung wurde die zum Teil aus Mikrowellenspektren gewonnene Geometrie⁸ zugrunde gelegt. Wohl war in der Literatur

bereits eine vollständige Zuordnung der Grundschnwingungen getroffen worden⁸, die Potentialenergieverteilung der Kraftfeldrechnungen ließ jedoch Zweifel über deren Richtigkeit aufkommen. Die asymmetrische BF-Valenzschwingung, die einer Bande von 1373 cm⁻¹ zugeordnet wurde, liegt in vergleichbaren Molekülen deutlich höher (Tab. 1). Betrachtet man weiters die δ -CH₂-Schwingung in den Vinylhalogeniden, so scheint vernünftig, daß man die Zuordnungen der Schwingungen von 1422 und 1376 cm⁻¹ vertauscht. Noch eine Tatsache spricht für die von uns getroffene Zuordnung. Auf Grund des Vor-

Tabelle 1. Schwingungsfrequenzen (cm⁻¹)

	ν (BF) as	ν (BF) s	δ (CH)	Lit.
H ₂ C=CH—BF ₂	1422	1316	1373	diese Arbeit
	1373	1316	1422	8
Cl—BF ₂	1470	1286		9
Br—BF ₂	1417	1208		9
H ₂ C=CHCl			1374	12
H ₂ C=CHBr			1373	12

handenseins der Borisotope ¹⁰B und ¹¹B läßt sich analog den anderen B—F-Valenzschwingungen auch für die asymmetrische BF₂-Schwingung eine Aufspaltung erwarten. Diese fehlt jedoch der Schwingung bei 1373 cm⁻¹. Hingegen besitzt die Bande bei 1422 cm⁻¹ eine Schulter bei 1442 cm⁻¹, die außerdem denselben Polarisationsgrad im *Ramanspektrum* zeigt, wie die Bande der ¹¹B—F-Grundschnwingung. Die von uns getroffene Zuordnung der Schwingungen ist in Tab. 2 ersichtlich. Auch bestätigt die Kraftfeldrechnung diese Zuordnung, für die die Potentialenergieverteilung der asymmetrischen BF₂-Schwingung von vorher 35,7% auf 82% stieg.

Die Kraftkonstanten des allgemeinen Valenzkraftfeldes wurden nach der Methode von *Chacon-Matzke*¹⁴ berechnet und auf innere transformiert (Tab. 3). Ein Vergleich der Kraftkonstanten zeigt einen augenscheinlichen Unterschied der Bindungsstärken vor allem in Hinblick auf die Vinylgruppe, deren Wert und der der Wasserstoff-Kohlenstoff-(C _{α} —H³)-Bindung deutlich zu kleineren Kraftkonstanten verschoben sind. Da das Bor bekannterweise ein typischer π -Akzeptor und σ -Donor ist, wäre ein Schluß auf einen möglichen zusätzlichen Kohlenstoff—Bor- π -Effekt allein auf Grund dieser Angaben nicht zulässig.

Tabelle 2. Grundschnwingungen des Vinylidifluorborans (cm^{-1})

A' ν_1	3 090	3 090,8	CH ₂ as str
ν_2	3 032	3 032,8	CH ₂ s str
ν_3	2 991	2 991,8	CH str
ν_4	1 623	1 623,4	C=C str
ν_5	1 422	1 422,4	BF ₂ as str
ν_6	1 373	1 373,3	CH ₂ sciss
ν_7	1 316	1 316,3	BF ₂ s str
ν_8	1 248	1 248,3	CH in plane bend
ν_9	1 014	1 014,3	CH ₂ rock
ν_{10}	768	768,2	BC str
ν_{11}	540	540,1	BF ₂ sciss
ν_{12}	426	426,1	BF ₂ in plane bend
ν_{13}	221	221,0	BCC in plane bend
A'' ν_{14}	988	988,3	CH ₂ twist
ν_{15}	750	750,2	CH ₂ wag
ν_{16}	726	726,2	CH out of plane
ν_{17}	198	198,1	BF ₂ out of plane wag
ν_{18}	103	103,0	BF ₂ tors

Tabelle 3. Vergleich der Valenzkraftkonstanten ($\text{mdyn}/\text{\AA}$, $1 \text{mdyn}/\text{\AA} = 100 \text{Nm}^{-1}$)

	$f(\text{BF})$	$f(\text{CH}^{1,2})$	$f(\text{CH}^3)$	$f(\text{C}=\text{C})$	$f(\text{BC})$	Lit.
H ₂ C=CH—BF ₂	7,960	5,106	4,884	8,801	3,380	diese Arbeit
BF ₃	7,386					13
CIBF ₂	6,840					9
BrBF ₂	8,180					9
H ₂ C=CH ₂		5,562		9,418		11
H ₂ C=CHF		5,404	5,364	10,980		10
H ₂ C=CHCl		5,269	5,288	9,641		10
H ₂ C=CHBr		5,199	5,280	9,472		10

Ab initio-Rechnungen

In den Tab. 4—6 sind die Ergebnisse der *ab initio*-Rechnungen ersichtlich. Wie bei BF₃ wurde auch bei diesen Untersuchungen die Gradientenmethode nach Pulay¹⁵ verwendet, da mit dieser Methode relativ rasch die Minimumsgeometrie gefunden werden kann, was für die vorliegende Problemstellung unbedingt notwendig ist. Als Basissatz wurde ein 9s, 5p-Satz von Gaussfunktionen, kontrahiert zu [5,3] nach Dunning¹⁶ eingesetzt. Schon das Beispiel des BF₃ zeigte die Notwendig-

Tabelle 4. *Energiebeiträge und Atomladungen (a. u.)*

	E_{tot}	E_1	E_2	E_{nn}			
+ p _z	— 301,11215	— 718,47715	264,63429	152,73051			
— p _z	— 301,10341	— 712,22963	261,51874	149,60747			
90°	— 301,09969	— 710,60181	260,57328	148,92884			
	Q_{B}	Q_{F_1}	Q_{F_2}	Q_{C_x}	Q_{C_y}	Q_{H^3}	$Q_{\text{H}^{12}}$
+ p _z	+ 0,118	— 0,086	— 0,084	— 0,135	— 0,120	+ 0,114	+ 0,096
— p _z	+ 0,202	— 0,102	— 0,096	— 0,090	— 0,034	+ 0,064	+ 0,028
90°	+ 0,313	— 0,108	— 0,106	— 0,117	— 0,085	+ 0,015	+ 0,044

Tabelle 5. *Berechnete Geometrien (Å)*

	BF ¹	BF ²	BC	CC	CH ³	CH ¹²
+ p _z	1,345	1,336	1,541	1,333	1,091	1,074
— p _z	1,348	1,341	1,554	1,315	1,090	1,077
90°	1,344	1,339	1,522	1,329	1,093	1,074
exp. (8)	1,336	1,336	1,536	1,353*	—	—
STO-3 G (6)	1,310	1,310	1,564	1,319	—	—
	✕ CCB		✕ FBF			
+ p _z	118,2°		114,1°			
— p _z	116,5°		115,5°			
90°	—		112,2°			
exp.	120,2°		114,5°			
STO-3 G	—		—			

* Angenommener Wert.

keit, über einen Minimalbasissatz hinauszugehen. Auch für das Vinyl-difluorboran erhält man mit einem STO-3 G-Basissatz Abweichungen in der Geometrie (Tab. 5) von den experimentellen Werten, mit zu langem C—B-Abstand und zu kurzem B—F-Abstand. Mit dem in unserer Arbeit verwendeten Basissatz erhielten wir eine Geometrie, die sich innerhalb der in der experimentellen Arbeit angegebenen Fehlergrenze bewegt, dies gilt auch für den C—C-Abstand, der durch die notwendige Einschränkung der Freiheitsgrade in der Analyse des Mikrowellenspektrums angenommen werden mußte. Die beiden Fluoratome erhält man aus der *ab initio*-Rechnung wegen der unterschiedlichen Nachbarschaft zum Wasserstoffatom des C_x-Atoms nicht

äquivalent, während in der experimentellen Arbeit sie *a priori* als symmetrisch zur C—B-Achse angenommen werden.

Die *ab initio*-Rechnungen wurden keinerlei Symmetrieeinschränkungen unterworfen und liefern übereinstimmend mit den spektroskopischen Messungen eine planare Anordnung für den Grundzustand. Der B—F-Abstand ist verglichen mit BF_3 (1,312 Å) relativ lang und besitzt den selben Wert wie ihn die Rechnung des BF_3 ohne

Tabelle 6. Molekülorbitale (a. u.), Symmetrie für den Grundzustand

	+ p _z	— p _z	90°
3 a''	—0,454	—0,424	—0,393
16 a'	—0,479	—0,516	—0,549
15 a'	—0,611	—0,603	—0,621
14 a'	—0,640	—0,636	—0,633
2 a''	—0,654	—0,657	—0,638
13 a'	—0,667	—0,664	—0,658
1 a''	—0,711	—0,692	—0,702
12 a'	—0,729	—0,727	—0,706
11 a'	—0,751	—0,746	—0,748
10 a'	—0,793	—0,798	—0,812
9 a'	—0,837	—0,852	—0,882
8 a'	—1,126	—1,087	—1,069
7 a'	—1,615	—1,613	—1,601
6 a'	—1,652	—1,647	—1,653

p_z-Funktionen am Bor ergibt (1,334 Å). Vernachlässigt man die p_z-Funktionen im Falle des Vinyldifluorborans, so verlängert sich der B—F-Abstand innerhalb vernachlässigbarer Grenzen. Diese beiden Ergebnisse sind ein erster Hinweis, daß im Falle des Vinyldifluorborans die beiden Fluoratome keinen Beitrag einer möglichen Polarisation senkrecht zur Molekülebene zum Boratom hin leisten. Interessant ist, daß trotz längeren Bindungsabstandes die B—F-Valenzkraftkonstante verglichen mit BF_3 höher ist, ganz im Widerspruch zu den gebräuchlichen empirischen Regeln. Dies läßt den Schluß zu, daß durch Substitution eines Fluoratoms durch die Vinylgruppe vor allem das Sigma-Gerüst eine Änderung erfährt.

Die π -Energie von 5,5 kcal/mol ist so gering, daß man schwerlich von einem signifikanten π -Beitrag in diesem Molekül sprechen kann. Ein Basissatzeffekt kann ausgeschlossen werden, da die Rechnung am isolierten Boratom ohne p_z-Funktionen lediglich eine um wenige Bruchteile einer kcal höhere Energie liefert. Dieser Betrag von

5,5 kcal/mol ist fast gleich groß jenem, wie er aus *Hückel*-Rechnungen am Dimethylvinylboran (~ 4 kcal/mol) resultiert¹⁷; eine ähnliche Übereinstimmung von semiempirischen und *ab initio*-Ergebnissen wie im Falle der Halogenborane¹. Deutlicher als an der Gesamtenergie ist die Rolle der p_z -Funktionen am Bor an den MO-Energien (Tab. 6) zu sehen. Während das oberste Orbital, das die C-C- π -Bindung beschreibt, ohne p_z am Bor zu höherer Energie verschoben wird, sinkt das 16a', das hauptsächlich die C_x -H³-Bindung beschreibt, um den selben Betrag ab. Dies erklärt die beiden Aufgaben, die die p_z -Funktionen erfüllen. Einerseits sollen sie die Polarisierung der C—C- π -Elektronen zum Bor hin beschreiben, andererseits als „Zwischenglied“ der antibindenden Wechselwirkung zwischen den benachbarten Wasserstoff- und Fluor-Atomen fungieren. Diese Wechselwirkung wurde bereits als hauptsächliche Kraft zur Stabilisierung der ebenen Anordnung erkannt⁸. Die Änderungen der C—C—B-Geometrie bei Vernachlässigung der p_z -Funktionen sind unerheblich, geben jedoch verglichen mit dem kleinen Unterschied der Gesamtenergien auch einen Hinweis auf eine geringe C—B- π -Beteiligung, nämlich Verlängerung des C—B-Abstandes um 0,013 Å, Verkürzung des C—C-Abstandes um 0,018 Å, Verkleinerung des CCB-Winkels um $\sim 2^\circ$. Bedeutsam sind weniger die absoluten Änderungen, sondern die Tatsache, daß der Trend aller Geometrieänderungen für eine π -Argumentation spricht, jedoch in derselben Größenordnung wie etwa der Energiebetrag der π -Energie.

Die Atomladungen sind eher mit den Valenzkraftkonstanten als mit der π -Beteiligung in Beziehung zu setzen, wie es auch von einigen empirischen Regeln bekannt ist. Hauptlieferant für negative Ladung sind die drei Wasserstoffatome, deren Elektronendonorfunktion sich in den niedrigen Valenzkonstanten niederschlägt. Charakteristisch für das ganze Molekül ist die allgemein geringe Ladungstrennung. Das Bor erhält aus der Vinylgruppe mehr Ladungsanteile mit π -Symmetrie als von Fluor. Geht man von der Atomladung des Bors aus, so gibt es als σ -Donor 0,20 Elektroneneinheiten ab, während es 0,08 Einheiten als π -Akzeptor erhält. Auffallend ist die relativ hohe negative Ladung der Kohlenstoffatome, jedoch nicht sehr verschieden von der Ladung im Ethylen. Diese Ladung macht sich jedoch nicht in der Bindungsregion bemerkbar, denn dies hätte eine ähnlich hohe C—C-Valenzkraftkonstante zur Folge, sondern mehr in den nichtbindenden Regionen, das ist im Falle des C_x -Atoms in Richtung Boratom. Leider stehen keine ähnlichen C—B-Valenzkraftkonstanten zum Vergleich zur Verfügung. Da der signifikante Ladungsunterschied beider Rechnungen sich auch auf die drei Wasserstoffatome erstreckt, liegt der Schluß nahe, daß die π -Polarisierung teilweise zur Neutralisierung der σ -Ladungstrennung herangezogen wird.

Keinen Hinweis auf ein mögliches Vorhandensein einer π -Beteiligung geben die lokalisierten Orbitale, die nach dem Kriterium von *Boys*¹⁸ berechnet wurden. Der Ladungsschwerpunkt der C—C-Bindungen bleibt unabhängig vom Basissatz am Bor in der Mitte der Bindung, zeigt keinerlei Polarisierung in Richtung Bor bzw. Relaxation bei Vernachlässigung der p_z -Funktionen.

Die Rotationsbarriere der BF_2 -Gruppe wurde aus dem Mikrowellenspektrum mit 4,17 kcal/mol bestimmt⁸. Wir haben eine Rechnung durchgeführt, in welcher die BF_2 -Gruppe um 90° um die C—B-Bindungsachse verdreht angeordnet wurde, jedoch unter Relaxation sämtlicher Bindungslängen und dem F—B—F-Winkel. Der so erhaltene Betrag von 7,8 kcal/mol ist um einiges über dem experimentellen, doch ist bekannt wie groß der Rechenaufwand getrieben werden muß um genaue Rotationsbarrieren zu erhalten. Dazu kommt noch, daß der experimentelle Wert durch Anpassen der Frequenzen an ein Modellpotential gefunden wird. Treten während der Torsion starke Kopplungen mit Schwingungen auf, d. h. wenn die Abweichung der Geometrie bei 90° beträchtlich ist, werden Korrekturen wie die Nullpunktskorrektur merklich. Da die Änderung der Geometrie das ganze Molekül erfaßt, sind die Beiträge zur Rotationsbarriere eher delokalisierten Natur. Um ein Verständnis des Charakters der Rotationsbarriere zu erhalten wurde eine Komponentenanalyse¹⁹ vorgenommen. Die Gesamtenergie wurde in den attraktiven Teil $V_{\text{att}} = V_{\text{ne}}$ und in den repulsiven Teil $V_{\text{rep}} = V_{\text{ee}} + V_{\text{nn}} + T$ zerlegt. Obwohl so eine Zerlegung für eine genaue Analyse die Gültigkeit des Virialsatzes voraussetzt, was nicht exakt erfüllt ist, wird der qualitative Charakter sicher richtig erhalten. Die so vorgenommene Analyse ergibt als Differenz der beiden Komponenten einen positiven Wert von 0,382 a. u., die Barriere ist demnach repulsiv dominant. Dieser Effekt ergibt sich in Summe, was aber die delokalisierte Natur dieser Rotation ausmacht ist das gleichzeitige Auftreten einer größeren repulsiven Komponente neben einer kleineren attraktiven. Ein Blick auf die Molekülorbitalenergien zeigt diese Situation. Im 90° gedrehten Zustand erhalten die beiden B—F-Bindungen dieselbe Symmetrie wie die C—C- π -Bindung, es tritt zwischen beiden eine starke repulsive Wechselwirkung auf. Von anderer Art ist die Wechselwirkung des $-\text{H}^{\beta}$ -Atoms mit den beiden Fluor-Atomen, es kann nun mit beiden Atomen in eine attraktive Wechselwirkung treten. Die augenfällige Verkürzung des C—B-Bindungsabstandes ist wohl in der geringeren σ -Wechselwirkung begründet, wie auch in der stark ausgeprägten gegensinnigen Ladungstrennung zwischen Kohlenstoff und Bor. Diese zahlreichen Beiträge machen es unmöglich den gefundenen Energiebetrag als alleinigen π -Beitrag zu interpretieren.

Als Schlußbetrachtung dieser Einzelergebnisse ergibt sich, daß ein signifikanter Beitrag im Sinne der *Lewis*struktur II nicht diskutiert werden kann. Die Ladungsdichte in der Umgebung des Boratoms mit π -Symmetrie hat eher die Aufgabe, Polarisierungen des σ -Gerüsts auszugleichen, als einen selbständigen Beitrag im Sinne einer Kohlenstoff-Bor- π -Bindung zu leisten.

Literatur

- 1 Mitt.: Kosmus W., Kalcher K., Mh. Chem. **112**, 1123 (1981).
- 2 Brinckman F. E., Stone F. G. A., J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6218 (1960).
- 3 Coyle T. D., Stone F. G. A., J. Amer. Chem. Soc. **82**, 6223 (1960).
- 4 Coyle T. D., Stafford S. L., Stone F. G. A., J. Chem. Soc. **1961**, 3103.
- 5 Armstrong D. R., Perkins P. G., Theor. Chim. Acta **4**, 352 (1966).
- 6 Fitzpatrick N. J., Mathews N. J., J. Organometall. Chem. **94**, 1 (1975).
- 7 Holliday A. K., Reade W., Johnstone R. A. W., Neville A. F., Chem. Comm. **1971**, 51.
- 8 Durig J. R., Carter R. O., Odom J. D., Inorg. Chem. **13**, 701 (1974).
- 9 Ford T. A., Orville-Thomas W. J., Spectrochim. Acta **23 A**, 579 (1967).
- 10 Elst R., Rogge W., Oskam A., Recl. Trav. Chim. Bays-Pas **92**, 427 (1973).
- 11 Duncan J. C., Hamilton E., J. Mol. Struct. (Theochem.) **76**, 65 (1981).
- 12 Lindeman L. P., Wilson M. K., J. Chem. Phys. **24**, 242 (1956).
- 13 Wolfe D. F., Humphrey G. L., J. Mol. Struct. **3**, 293 (1969).
- 14 Chacon O., Matzke P., J. Mol. Struct. **9**, 243 (1971).
- 15 Pulay P., in: Applications of Electronic Structure Theory (*Schaefer III H. F.*, Hrsg.). New York: Plenum Press. 1977.
- 16 Dunning T. H., J. Chem. Phys. **53**, 2823 (1970).
- 17 Good C. D., Ritter D. M., J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1162 (1962).
- 18 Boys S. E., in: Quantum Theory of Atoms, Molecules and the Solid State (*Löwdin P. O.*, Hrsg.). New York: Academic Press. 1966.
- 19 Allen L. C., Basch H., J. Amer. Chem. Soc. **93**, 6373 (1971).